

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-141802

(43)Date of publication of application : 26.07.1985

(51)Int.CI.

B22F 1/00

B22F 9/08

// C22C 1/05

(21)Application number : 58-245503

(71)Applicant : FUKUDA KINZOKU HAKUFUN

KOGYO KK

NIPPON GAKKI SEIZO KK

(22)Date of filing : 28.12.1983

(72)Inventor : HOSHI TOSHIHARU
TAKAMURA MASAYUKI
OKUYA ATSUSHI
ANDO TAKESHI

(54) ALLOY POWDER FOR FORMING DISPERSION-STRENGTHENING ALLOY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide alloy powder for molding a dispersion-strengthening alloy as a raw material for a product having excellent mechanical properties such as strength, elongation, etc. by powdering an alloy consisting of an easily oxidizable metal which is formed a solid solution with a relatively hardly oxidizable metal to a specific grain size by a water atomizing method in an inert gaseous atmosphere.

CONSTITUTION: Al which is relatively easily oxidizable with Cu mixed at 0.1W 1.5wt% with Cu which is relatively hardly oxidizable with Al and the mixture is melted and formed a solid solution. The melt of such alloy is ground by a water atomizing method in an inert gaseous atmosphere to form $\leq 300\mu\text{m}$ powder of which $\geq 70\%$ is $\leq 50\mu\text{m}$. Powder consisting of Cu₂O having 1W2 μm average grain size is mixed with such alloy powder and the mixture is hermetically closed in an inert gaseous atmosphere and is heated for 1hr at 950° C, by which the powder mixture is internally oxidized. The Cu₂O is reduced to Cu by Al and the Al is oxidized to Al₂O₃. The alloy powder for forming a dispersion-strengthening alloy which is dispersion-strengthened by Al₂O₃ as a raw material for various Cu products is thus obt.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-141802

⑥Int.Cl. ⁴	識別記号	厅内整理番号	⑧公開 昭和60年(1985)7月26日
B 22 F 1/00 9/08		7511-4K 7511-4K 7511-4K	
// C 22 C 1/05			審査請求 有 発明の数 1 (全6頁)

④発明の名称 分散強化型合金形成用合金粉末

②特 願 昭58-245503
 ②出 願 昭58(1983)12月28日

②発明者 星 俊治	浜松市中沢町10番1号 日本楽器製造株式会社内
②発明者 高村 昌幸	浜松市中沢町10番1号 日本楽器製造株式会社内
②発明者 奥谷 温	京都市山科区西野山中臣町71-41
②発明者 安藤 剛	京都市山科区四ノ宮小金塚町8-223
②出願人 福田金属箔粉工業株式会社	京都市下京区松原通室町西入中野之町176番地
②出願人 日本楽器製造株式会社	浜松市中沢町10番1号
②代理人 井理士 猿渡 章雄	外1名

明細書

1. 発明の名称

分散強化型合金形成用合金粉末

2. 特許請求の範囲

1. 易酸化性金属を溶質金属とし相対的に酸化性の低い金属のマトリクス中に固溶させてなる合金のアトマイズ法により製造された300μm以下の粉末粒子よりなり、50μm以下の粉末粒子が70重量%以上であることを特徴とする、内部酸化法により分散強化型合金製品を形成するための合金粉末。

2. 水アトマイズ法により製造されたことを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の合金粉末。

3. 不活性ガス雰囲気中にて水アトマイズを行うことによって製造されたことを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の合金粉末。

4. 0.1~1.5重量%の易酸化性金属と

してのアルミニウムと、残部の相対的に酸化性の低い金属としての銅からなることを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載の合金粉末。

5. 前記分散強化型合金製品が抵抗溶接用電極であることを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第4項のいずれかに記載の合金粉末。

3. 発明の詳細な説明

この発明は、耐クラック性で代表される強度の優れた分散強化型合金製品を与える合金粉末に關し、より特定的には、従来使用されている範囲よりも小さく、特に微細粉末部分を多くしたアトマイズ法による微細合金粉末を用いることにより、製品強度を改善しようとするものである。

分散強化により金属の強度および硬度を増大させる方法として、内部酸化法が知られている。この内部酸化法は、一般に例えばAl等の易酸化性金属を溶質金属とし、Cu等の相対的に酸化性の低い金属のマトリクス中に固溶させてなる合金の

粉末を、上記溶質金属を酸化させる量の熱還元性金属酸化物粉末と混合したのち、混合粉末を加熱して合金粉末溶質金属を酸化させ、かく処理した混合粉を一体化後、加熱加工することにより、溶質金属の酸化により得られた酸化金属粒子をマトリクス金属中に分散させて、マトリクス金属単独に比べて強度、硬度等の改善された合金製品を得るものである。特に、酸化アルミニウムで分散強化した鋼製品は、各種の電気抵抗溶接用電極、接点、導体あるいは、内張り材、摩擦部材等の、慣れた電気あるいは熱伝導度に加えて高強度の要求される電気あるいは機械用途に広く使用されている。このような内部酸化法に関する先行技術としては、例えば、特開昭50-75104号および同56-25943号各公報、米国特許第4274873号明細書などに開示されているものがある。

上記のような内部酸化法による分散強化型合金は、分散強化されていない金属に比べて確かに強度的には向上しているが、その利用が期待される

を与える原料合金粉末を与えることを主要な目的とする。

この発明の合金粉末は、このような目的を達成するために開発されたものであり、より詳しくは、熱還元性金属酸化物との組合せにより内部酸化法により分散強化型合金製品を形成するための合金粉末であって、易酸化性金属を溶質金属とし、相対的に酸化性の低い金属のマトリクス中に固溶させてなる合金のアトマイズ法により形成された300μm以下の粉末粒子よりなり、50μm以下の粉末粒子が70重量%以上であることを特徴とするものである。

内部酸化法の原料合金粉末としては、従来より、一般的には、微細粉末として位置付けられる粒径の合金粉末（たとえば、上記した特開昭50-75104号公報では再結晶による肥大化前ではあるが44μm以下の平均粒径が好ましいとされ、また特開昭56-25943号公報では60メッシュ（250μm）～325メッシュ（44μm）の粒径が、米国特許第4274873号明細

全ての用途に対しては、未だ充分な機械的性質を有するとは言えない。たとえば、強度ならびに伸びは未だ充分なものとは言い難く、このため例えばAl₂O₃分散強化Cu製品の代表的な用途として電気抵抗溶接用電極（その代表的断面形状を第1図（a）に、また平面図を第1図（b）に示す）の結合基部に第1図（a）に対応して第2図に1として示すようなクラックが発生することがある。

内部酸化法により、一層優れた機械的性質を有する分散強化型製品を得るために、例えば上記した特開昭50-75104号公報では、原料合金粉末を一旦微細化したのち、再結晶処理をして粒径を肥大化させ、その後、酸化剤と混合して内部酸化法を実施している。しかしながら、このような結晶化処理は、工程を繁雑化させ、全体工程を長時間化させるので好ましくない。

この発明は、内部酸化法による分散強化型合金の製造工程を繁雑化させることなく、強度ならびに伸びで代表される機械的性質の改善された製品

書では37～180μmの粒径が開示されている）が用いられていた。しかしながら、金属の微粉末の製造に通常使用されるアトマイズ法は、生産能率が高く大量の粉末の製造に適するものであるが得られる粉末の粒径は比較的大きいものが大きな割合をしめているし、また内部酸化法においては、より小粒径（たとえば5～10μm）の酸化剤粉末が、合金粉末に、これをまぶす形態で付着して溶質金属の内部酸化を進行させて、上記の範囲よりも更に小さい粒径の合金粉末は、酸化剤粉末の均一な分散付着を妨げるとの理由により用いられていなかったのが実情である。本発明者は、これとは異なり、粒径が小さいだけではなく、いわゆる「筛下」と称される一層微細な粒子部分（50μm以下、特に44μm以下）の重量分率が一定割合以上の合金粉末を用いるときに、極めて臨界的に機械的性質の改善された分散強化型合金製品が得られることを見出して、この発明に到達したものである。したがって、このような特に微細粉末部分の多い合金粉末を用いれば、

何ら工程の複雑化を招かず、優れた機械的性質の分散強化型合金製品が得られる。

以下、この発明を更に詳細に説明する。以下の記載において量比を表わす「%」および「部」は、特に断らない限り重量基準とする。

この発明の合金粉末を構成する合金は、易酸化性金属を溶質金属とし、相対的に酸化性の低い金属のマトリクス中に固溶させてなるものである。マトリクス金属の具体例としては、Cu、Fe、Co、Ni、Cd、Ti、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Mo、W、Re、In、Ag、Au、Ru、Pd、Os、Pt、Rhなどが挙げられる。また適当な溶質金属の例としては、Al、Si、Ti、Zr、Be、Th、Cr、Mg、Moなどが挙げられる。合金組成としては、本質的に0.01~2%の溶質金属と残部のマトリクス金属とかなり、必要に応じて、硬度、伝導度、耐摩耗性等の性質を改善するための少量の添加剤よりなる。特に電気抵抗率接用電極をはじめとする電極等の伸び、強度等の機械的特性を要求さ

としても、50μm以下の部分が70%未満のものを用いると、所望の伸びおよび強度の向上を適じたクラック発生防止の効果が得られない。

このようにして得られた合金粉末は、熱還元性金属酸化物粉末との組合せにより、内部酸化法にしたがい、分散強化型合金製品の製造に用いられる。熱還元性金属酸化物としては、この発明の合金粉末中の溶質金属より相対的に酸化性の低い金属の酸化物が用いられ、一般にこの発明の合金粉末中のマトリクス金属の酸化物が用いられる。この熱還元性金属酸化物粉末は、この発明の合金粉末よりも更に小粒径のものであることが、内部酸化の促進のため好ましく、より具体的には、たとえば電解法により得られた10μm以下の微粉末が好ましく用いられる。この熱還元性金属酸化物粉末は、この発明の合金粉末中の溶質金属の全てを内部酸化するために、ほぼ化学当量あるいは少過剰で用いられる。

これら合金粉末と金属酸化物粉末との組合せによる内部酸化法は、ほぼ従来のそれと同様にして

れる導電性材料としての利用を考慮すると、Al 0.1~1.5%、残部が本質的にCuからなるCu-Al合金が特に好ましく用いられる。

この発明の合金粉末は、上記した合金の溶融物をアトマイズすることにより得られる。なかでも水アトマイズ法によるのが、浴湯が噴霧され微細化して冷却する際に冷却速度が大きいので粒子表面に酸化膜が形成されにくいため好ましく、特にアルゴン等の不活性ガス雰囲気中に水アトマイズすることが、引張り強度および伸びの向上を通してクラック発生を防止できるので好ましい(後記例2参照)。

この発明にしたがい、このようにして得られた合金粉末のうち、粒径が300μm以下で、粒径が50μm以下、特に44μm以下が70%以上となるような粒径分布のものを選択的に用いる。300μm以上の粒径を有する粉末が含まれると、合金粉末を充分に内部酸化するためには長大な時間を要し、実用上好ましくない。

また粒径が300μm以下の粉末のみを用いる

実施される。その概要を、Cu-Al合金粉末と、Cu₂O粉末の組合せによるAl₂O₃強化Cu合金製品の製造について述べれば以下の通りである。

まず、この発明によるCu-Al合金粉末と所定量のCu₂O粉末との緊密な混合粉末を得、この混合粉末を不活性ガス雰囲気中、たとえば750~950℃の温度で30分~10時間、加熱して内部酸化を実施する。これにより合金粉末中のAlは実質的に全てがAl₂Oへと酸化され、Cu₂Oは還元されてCuとなる。この際、過剰のCu₂Oを用いた場合には、H₂雰囲気中、たとえば700~900℃で加熱して余剰のCu₂Oを還元する。途中、内部酸化工程あるいは還元工程の後に、混合粉末のケーキ化が起った場合には、適宜粉碎して60μm以下の粒子部分を次工程へ用いることが好ましい。

このようにして得られた内部酸化法による混合粉末は統いて圧延、機械加工、好ましくは上記マトリクス金属と同材質であるCu製薄肉パイプ中

表-1

合金粉末	300 μ 以下 44 μ 以上	44 μ 以下
A	100 %	0 %
B	80	20
C	60	40
D	50	50
E	40	60
F	30	70
G	20	80
H	10	90
I	0	100

への充填、パイプ内の排気、パイプの封止、熱間押出、引抜等の冷間加工をへて、製品化される。

上述したようにこの発明によれば、内部酸化法により分散強化型合金製品を製造する際に、アトマイズ法により得られた、従来用いられていた粒度よりも小さい微粒部分を多く含む合金粉末を用いることにより、内部酸化法の工程の繁雑化を招くことなく、伸び、引張り強度、耐クラック性で代表される機械的性質の改善された分散強化型合金製品が得られる。

以下、実施例、比較例により、この発明を更に具体的に説明する。

例1

電解銅（純度 99.9 %）および所定量のアルミニウムを誘導加熱炉にて溶解し、水アトマイズにより 0.40 % Al - Cu 残の組成を有する Cu - Al 合金粉末を得た。この Cu - Al 合金粉末を細い分けし、下表-1 に A ~ I として示す粒度分布の合金粉末を調製した。

11

00 °C に加熱し、 2×10^{-3} mmHg の圧力で排気後、ガス抜き管を密封した。次いで、この密封 Cu パイプを、ラム型押出プレスにかけ、押し出して径約 20 μ m の棒状製品を得た。

上記 A ~ I の合金粉末を用いて得られた棒状製品の硬さ、引張強さ、伸びを横軸とし、合金粉末中の 44 μ 以下の粉末粒子割合を横軸とするグラフを第 3 図に示す。

例2

例 1 で作成した丸棒を、冷間引抜き加工して、外径 1.8 μ m の丸棒とした後、更に冷間プレス加工を行い第 1 図 (a)、(b) に示す形状のスポット溶接用電極に加工した。かくして形成された電極の結合部上端に発生したクラック（たとえば第 2 図に 1 として示すようなもの）の発生率と粒度分布との関係を第 4 図に示す。

第 3 図および第 4 図の結果は、この発明にしたがい、44 μ m 以下の微細粉末部分が 70 % 以上と多い合金粉末を用いる場合には、極めて臨界的

上記合金粉末 A ~ I のそれぞれの 100 部に対して、平均粒径が 1 ~ 2 μ m の Cu₂O 粉末を 3.2 部混合し、得られた混合粉末をそれぞれ銅製の容器に入れ、不活性ガス雰囲気中で密閉し、950 °C で 1 時間加熱して、内部酸化を行った。これにより、Al は全て Al₂O₃ に酸化され、Cu₂O は殆んど金属銅に還元された。次いで上記粉末を、水素気流中、800 °C で 1 時間の還元処理を行い、余剰の酸素を除去した。

上記処理粉末を、ガス抜き管を備えた外径 1.0 μ m の薄肉 Cu パイプ中に詰入りし、内容物を 9

12

に、硬さ、伸び、引張強さで代表される機械的性質が向上し、またクラック発生率が低下することを示している。

例3

例 1 における、合金粉末の形成の際に水アトマイズノズル先端付近を A オガス雰囲気を採用する以外は、例 1 ならびに例 2 の操作を繰り返した。

得られた結果を、第 3 図に対応して第 5 図に、また A オガス雰囲気を用いない（すなわち、空気雰囲気を用いた場合）の結果とともに、後表-2 に示す。

例4

また、Al 含量を多くして、0.80 % Al - 残 Cu の組成の合金粉末を用いて、例 1 ~ 3 に準じて得られた結果を次表 3 に示す。

表2 0.35%・Al-Cu

テスト N.º	粒度 分布		Arガス 露圧気	引張強さ (kg/mm ²)	伸び (%)	(I.A.C.S.)	クラック 発生率(%)	生率(%)
	300 μ m 以下 44 μ m 以上	44 μ m 以下						
F	30%	70%	無	151	22.5	85.3	5	0
G	20%	80%	無	158	28.4	85.0	0	000
H	10%	90%	無	159	27.5	85.0	0	000
I	0%	100%	無	160	28.9	85.5	0	000
J	30%	70%	有	150	51.3	24.9	95.5	0
K	20%	80%	有	158	54.4	28.1	85.8	0
L	10%	90%	有	160	54.8	28.0	85.3	0
M	0%	100%	有	160	54.9	28.0	85.0	0

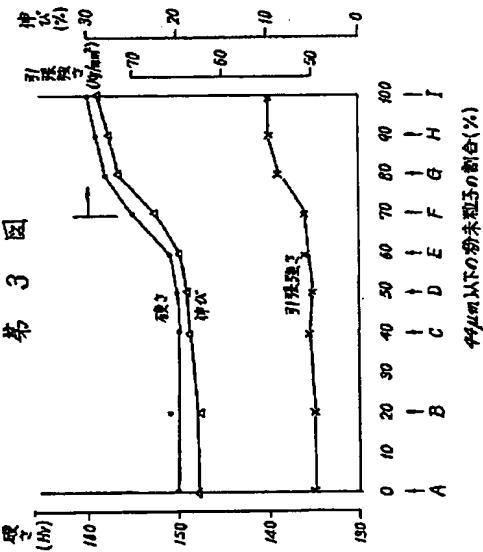
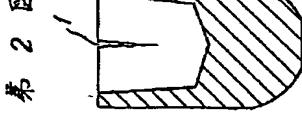
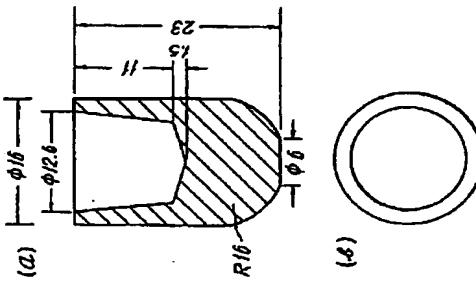
表3 0.60%・Al-Cu

テスト N.º	粒度 分布		Arガス 露圧気	引張強さ (kg/mm ²)	伸び (%)	(I.A.C.S.)	クラック 発生率(%)	生率(%)
	300 μ m 以下 44 μ m 以上	44 μ m 以下						
N	30%	70%	無	184	56.2	19.8	75.5	10
O	20%	80%	無	186	56.7	19.8	75.6	5
P	10%	90%	無	168	57.2	20.1	75.3	3
Q	0%	100%	無	170	57.5	22.1	75.4	0
R	30	70	有	154	58.3	22.1	76.5	0
S	20	80	有	165	58.5	23.5	76.3	0
T	10	90	有	167	57.0	24.1	76.0	0
U	0	100	有	170	57.8	24.5	76.2	0

15

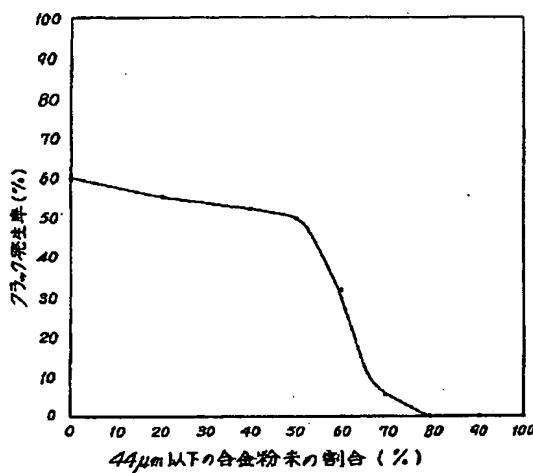
16

第1図



第3図

第4図



第5図

